



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 517 155 A2**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **92109274.8**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **B29C 33/62, //B29K21:00**

Anmeldetag: **02.06.92**

Priorität: **04.06.91 DE 4118234**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.12.92 Patentblatt 92/50**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT LU NL PT**

Anmelder: **THE DEXTER CORPORATION**  
**One Elm Street**  
**Windsor Locks, CT 06096(US)**

Erfinder: **Wagner, Herbert**  
**Östringer Strasse 7**  
**W-7525 Bad Schönborn(DE)**  
Erfinder: **Schuhmacher, Karl-Heinrich**  
**Sandgasse 8**  
**W-6837 St. Leon-Rot(DE)**

Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**W-2000 Hamburg 52(DE)**

**Wässriges Aussentrennmittel und Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln.**

Es wird ein wäßriges Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln beschrieben, das 5 bis 35 Gew.-% Diatomeenerde, 0,5 bis 6 Gew.-% pyrogene hydrophobe Kieselsäure, 0,1 bis 2 Gew.-% nichtionisches Tensid, 0,2 bis 3 Gew.-% eines Bindemittels, 0,1 bis 3 Gew.-% Farbstoff, 0 bis 5 Gew.-% Ethylalkohol und im übrigen Wasser enthält. Bevorzugte Bindemittel sind Styrol-Maleinsäure- oder Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und insbesondere deren Ammoniumsalze. Dieses Außentrennmittel wird in Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln eingesetzt, wobei es mit Hilfe von luftzerstäubenden Pistolen auf den Rohling aufgesprüht wird, bevor Formung und Vulkanisation durchgeführt werden. Dabei wird eine sehr gute Trennwirkung erzielt, ohne daß die Vulkanisation beeinträchtigt wird. Dadurch, daß nur sehr geringe Mengen an Außentrennmittel erforderlich sind, ist eine Reinigung der Preßform und damit eine Unterbrechung des Produktionsprozesses sehr viel seltener erforderlich als bei Verwendung von herkömmlichen Außentrennmitteln.

EP 0 517 155 A2

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln sowie ein Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln unter Verwendung dieses wäßrigen Außentrennmittels.

Nach dem Stand der Technik werden Reifen geformt und vulkanisiert, indem die Reifenrohlinge in eine Sprühkabine eingebracht werden, in der sie mittels mechanischer Vorrichtungen in Rotation versetzt werden. In diese Rohlinge wird eine Sprühpistole eingefahren, mit der eine Trennmittellösung auf der Innenseite der Rohlinge verteilt wird. Bei vielen bestehenden Reifenproduktionsanlagen ist es außerdem erforderlich, ein Trennmittel zwischen der Außenseite des Reifenrohlings und der Metallform der Vulkanisationspresse, ein sogenanntes Außentrennmittel, zu verwenden. Die Aufbringung von Trennmittel auf der Innen- und der Außenseite des Reifenrohlings ist in der Regel ein Arbeitsgang.

Der Overspray wird mittels Vakuum oder einer Wasserwand entfernt. Anschließend erfolgt die Formung und Vulkanisation des Rohlings in einer Vulkanisationspresse mittels einer Heizmembran (Blase, Bladder), die die Aufgabe hat, den Reifenrohling zu beheizen, die Vulkanisation zu bewerkstelligen und den Reifen mit hohem Druck in Negativformen zu drücken (vgl. die Beschreibung dieser Arbeitsweise in der DE-PS 29 25 662, der DE-OS 31 46 053, und insbesondere der Beschreibungseinleitung der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 0 111 100).

Die bei dieser Verfahrensweise als Trennmittel verwendeten Innen- und Außensprühlösungen bestehen meistens aus benzinösen Lösungen von trennwirksamen Substanzen, die mineralische Füllstoffe enthalten und einen Benzinanteil bzw. einen Gesamtanteil an organischen Lösungsmitteln in der Größenordnung von 70 Gew.% und mehr aufweisen. Übliche Außensprühlösungen, die mit luftzerstäubenden Pistolen, nach dem Airmix-Verfahren oder dem Airless-Verfahren aufgebracht werden können, haben z.B. folgende Zusammensetzung:

|  |  |
|--|--|
| Benzin (Siedebereich 100°-120° C.)<br>Alkohol (Ethylalkohol)<br>Talkum oder andere Füllstoffe<br>Ruß<br>Naturkautschuk<br>Stearinsäure | 70-90 Gew.% (vorzugsweise 80-85 Gew.%)<br>4-5 Gew.% (oder weniger)<br>4-7 Gew.%<br>6-10 Gew.%<br>2-7 Gew.%<br>1-2 Gew.%. |
|--|--|

Diese Außensprühlösungen werden in einer Menge von 30-80 g und insbesondere etwa 60 g pro normalem Pkw-Reifen aufgebracht.

Es liegt auf der Hand, daß diese Trennmittellösungen umweltschädlich sind bzw. einen sehr großen apparativen Aufwand erfordern, um Umweltbelastungen zu vermeiden. Deshalb sind auch bereits wäßrige Trennmittellösungen vorgeschlagen worden, die sich aber bisher nur als Innentrennmittel bewährt haben. Die Folge davon ist, daß in vielen Reifenproduktionsanlagen wäßrige Innensprühlösungen und benzinöse Außensprühlösungen verwendet werden. Da der Overspray und die nicht auf dem Rohling verbleibenden Sprühlösungsmengen jedoch gemeinsam abfließen bzw. entfernt werden, ergibt sich als Abfallprodukt eine Mischung aus wäßriger und benzinöser Sprühlösung, die Sondermüll darstellt. Entsprechendes gilt, wenn mit einem permanenten Trennmittelfilm beschichtete Heizmembranen verwendet werden, die den Einsatz von Innensprühlösungen überflüssig machen. Es besteht deshalb ein dringendes Bedürfnis nach einem wirksamen wäßrigen Außentrennmittel, damit die mit den bereits bewährten wäßrigen Innentrennmitteln oder mit einem permanenten Trennmittelfilm beschichteten Heizmembranen erzielbaren Vorteile tatsächlich zum Tragen kommen und die Behandlung der Reifenrohlinge mit Trennmittel insgesamt umweltfreundlicher gestaltet werden kann.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein umweltfreundliches wäßriges Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln sowie ein Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln vorzuschlagen, die die oben genannten Nachteile des Standes der Technik vermeiden, wobei die existierenden Produktionsanlagen ohne größere Änderungen weiterverwendet werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein wäßriges Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

- A) 5 bis 35 Gew.% und vorzugsweise 7,5 bis 15 Gew.% Diatomeenerde,
- B) 0,5 bis 6 Gew.% und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.% pyrogene hydrophobe Kieselsäure,
- C) 0,1 bis 2 Gew.% und vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Gew.% nichtionisches Tensid,
- D) 0,2 bis 3 Gew.% und vorzugsweise 0,4 bis 2 Gew.% eines Bindemittels ausgewählt aus
  - a) Polymeren und deren Salzen, die Carboxylreste und vorzugsweise außerdem Arylreste enthalten,

wobei mindestens so viele Carboxylreste vorhanden sein müssen, daß die Polymere wasserlösliche Salze bilden können,

b) in Wasser dispergierten Estern der Polymere gemäß a),

c) in Wasser gelöstem Casein und/oder Albumin,

d) Cellulose und

e) Mischungen von zwei oder mehreren Bindemitteln gemäß a) - d),

E) 0,1 bis 3 Gew.% und vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.% Farbstoff,

F) 0 bis 5 Gew.% und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.% Ethylalkohol, und

G) im übrigen und vorzugsweise 45 bis 90 Gew.% Wasser enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln, bei dem in einer Presse mit Hilfe einer Heizmembran unter hohem Druck Negativformen in den Rohling gedrückt werden und die Vulkanisation bewerkstelligt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Rohling vor Durchführung der Formung und Vulkanisation auf der Außenseite mit dem erfindungsgemäßen Außentrennmittel besprüht wird und das darin enthaltene Wasser unter Ausbildung eines Trennmittelfilms verdunsten gelassen wird.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Außentrennmittels und des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie der folgenden Beschreibung, in der die Erfindung anhand der Reifenherstellung erläutert wird, die Angaben aber auch für die Herstellung anderer Gummiartikel gelten bzw. hierauf übertragbar sind.

Die an ein Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln zu stellenden Anforderungen sind vielfältig. Zu nennen sind insbesondere gute Entlüftungswirkung, leichte Entformung aus der Presse, geringe Verschmutzung der Presse, um häufige Reinigungen zu vermeiden, kein negativer Einfluß auf die Vulkanisation, d.h. insbesondere Silikonfreiheit, niedriger auf dem Reifen verbleibender Feststoffgehalt, gute Versprühbarkeit und kurze Trocknungszeit nach dem Aufsprühen auf den Reifenrohling und keine negativen Auswirkungen auf das Äußere (finish) des fertigen Reifens. Darüber hinaus soll das Außentrennmittel möglichst lagerstabil sein und im Falle, daß sich Feststoffe absetzen, durch einfaches Rühren wieder gebrauchsfertig gemacht werden können. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß all diese Anforderungen mit dem erfindungsgemäßen Außentrennmittel in ausgezeichneter Weise erreicht werden können. Dabei ist es besonders überraschend, daß bei Außentrennmitteln mit hohem Wassergehalt eine Hautbildung nach der Aufbringung auf der Außenseite des Reifenrohlings weitgehend unterbleibt, so daß aufgrund der vorhandenen großen Oberfläche eine schnelle Verdunstung des Wassers und damit eine rasche Ausbildung des gewünschten Trennmittelfilms erfolgt.

Die erfindungsgemäß verwendete Diatomeenerde besitzt von Natur aus eine hohe Porosität und wird in Form eines feinteiligen Pulvers eingesetzt, wobei es bevorzugt ist, daß die Teilchen überwiegend eine Größe (Coulter Counter) von 2 bis 40 µm aufweisen. Ein geeignetes im Handel erhältliches Produkt besitzt beispielsweise eine Teilchengröße-Verteilung, bei der 4% bis 6% der Teilchen eine Größe von 20 bis 40 µm, 20% bis 30% der Teilchen eine Größe von 10 bis 20 µm, 32% bis 40% der Teilchen eine Größe von 6 bis 10 µm und 35% bis 52% der Teilchen eine Größe von 2 bis 6 µm besitzen. Größere und kleinere Teilchen sind in diesem Produkt nur in Spuren vorhanden.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen wäßrigen Außentrennmittels an Diatomeenerde beträgt 5 bis 35 Gew.% und vorzugsweise 7,5 bis 15 Gew.%.

Bei der erfindungsgemäß verwendeten Diatomeenerde handelt es sich um einen aktiven Füllstoff, der mit dem Reifengummi gut verträglich ist und bei der Vulkanisation in den Reifen eindringt. Es hat sich gezeigt, daß die Diatomeenerde dementsprechend ganz oder teilweise durch einen anderen aktiven Füllstoff, nämlich Kieselsäure ersetzt werden kann. Als geeignet haben sich beispielsweise gefällte Kieselsäuren erwiesen. Zu nennen sind hier als Beispiele die im Handel erhältlichen gefällten Kieselsäuren SIPERNAT® 22 LS und D 17. Geeignet sind aber auch andere Kieselsäuren wie pyrogene Kieselsäuren mit niedriger BET-Oberfläche und entsprechend erhöhter Teilchengröße (Sekundärteilchen) im oben für Diatomeenerde angegebenen Bereich. Als Beispiel ist hier Aerosil® OX 50 zu nennen.

Als pyrogene hydrophobe Kieselsäure (Komponente B) können die im Handel erhältlichen Produkte wie AEROSIL® verwendet werden, die als aktive Füllstoffe bekannt sind und die Vulkanisation nicht stören. Diese durch Oberflächenbehandlung modifizierten pyrogenen Kieselsäuren haben eine Oberfläche nach BET von etwa 50 bis 200 m<sup>2</sup>/g und insbesondere etwa 90 bis 130 m<sup>2</sup>/g. Die mittlere Größe der Primärteilchen liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 20 nm. Der Anteil der pyrogenen hydrophoben Kieselsäure am erfindungsgemäßen Außentrennmittel beträgt 0,5 bis 6 Gew.% und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.%.

Die Auswahl eines geeigneten Tensids erfordert besondere Sorgfalt, da die Vulkanisation durch Tenside sehr stark beeinträchtigt werden kann, was sich daran zeigt, daß eine selbstverständlich unakzeptable

**This Page Blank (uspto)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 517 155 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92109274.8

(51) Int. Cl. 5: **B29C 33/62, //B29K21/00**

(22) Anmeldetag: 02.06.92

(30) Priorität: 04.06.91 DE 4118234

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.12.92 Patentblatt 92/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT LU NL PT**

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 28.04.93 Patentblatt 93/17

(71) Anmelder: **THE DEXTER CORPORATION**  
One Elm Street  
Windsor Locks, CT 06096(US)

(72) Erfinder: **Wagner, Herbert**  
Östringer Strasse 7  
W-7525 Bad Schönborn(DE)  
Erfinder: **Schuhmacher, Karl-Heinrich**  
Sandgasse 8  
W-6837 St. Leon-Rot(DE)

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
W-2000 Hamburg 52 (DE)

(54) **Wässriges Aussentrennmittel und Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln.**

(57) Es wird ein wässriges Außentrennmittel für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiartikeln beschrieben, das 5 bis 35 Gew.-% Diatomeenerde, 0,5 bis 6 Gew.-% pyrogene hydrophobe Kieselsäure, 0,1 bis 2 Gew.-% nichtionisches Tensid, 0,2 bis 3 Gew.-% eines Bindemittels, 0,1 bis 3 Gew.-% Farbstoff, 0 bis 5 Gew.-% Ethylalkohol und im übrigen Wasser enthält. Bevorzugte Bindemittel sind Styrol-Maleinsäure- oder Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und insbesondere deren Ammoniumsalze. Dieses Außentrennmittel wird in Verfahren zur Formung und Vulkanisation von Reifen und anderen Gummiartikeln eingesetzt, wobei es mit Hilfe von luftzerstäubenden Pistolen auf den Rohling aufgesprüht wird, bevor Formung und Vulkanisation durchgeführt werden. Dabei wird eine sehr gute Trennwirkung erzielt, ohne daß die Vulkanisation beeinträchtigt wird. Dadurch, daß nur sehr geringe Mengen an Außentrennmittel erforderlich sind, ist eine Reinigung der Preßform und damit eine Unterbrechung des Produktionsprozesses sehr viel seltener erforderlich als bei Verwendung von herkömmlichen Außentrennmitteln.

EP 0 517 155 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 9274

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |  |  |
|--|--|--|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| Y  | DE-A-2 904 240 (BASF AG)   | 1,2,4,5,<br>6,9,10,<br>11<br>14  | B29C33/62<br>//B29K21:00                 |
| A  | * das ganze Dokument *   |  |  |
| Y  | JAPANESE PATENTS ABSTRACTS (UNEXAMINED)<br>Section Ch, Week 9126, 14. August 1991<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class G, Page 26, AN 91-18898/3/26<br>& JP-A-3 115 484 (NIPPON VALQUA KOGYO) 16.<br>Mai 1991<br>* Zusammenfassung * | 1,2,4,5,<br>6,9,10,<br>11  |  |
| A  | EP-A-0 341 186 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY)<br>* das ganze Dokument *  | 3,7,<br>12-16  |  |
| A  | GEORGE S. BRADY 'MATERIALS HANDBOOK'<br>1963, MC GRAW HILL, NEW YORK NY. USA<br>* Seite 255, Zeile 27 - Seite 256, Zeile 10 *  | 1,2,10   |  |
|  |  |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)    |
|  |  |  | B29C<br>C08J<br>B05D<br>C10M             |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |  |  |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  |  | Abschlußdatum der Recherche<br>24 FEBRUAR 1993   | Prüfer<br>MOLTO PINOL F.J.               |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |  |  |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |